

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 622 378 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94105943.8**

(51) Int. Cl.⁵: **C08F 8/14, C08F 20/10**

(22) Anmeldetag: **16.04.94**

(30) Priorität: **29.04.93 DE 4314111**

D-45127 Essen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.94 Patentblatt 94/44

(72) Erfinder: **Esselborn, Eberhard**
Pillotstrasse 21

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

D-45147 Essen (DE)

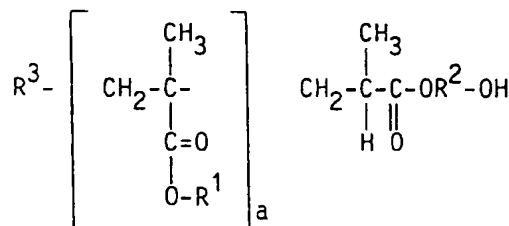
Erfinder: **Fock, Jürgen, Dr.**
Mörsenbrolcher Weg 114

(71) Anmelder: **Th. Goldschmidt AG**
Goldschmidtstrasse 100

D-40470 Düsseldorf (DE)

(54) **Alpha,omega-Polymethacrylatdiöle, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von Polymeren, insbesondere Polyurethanen und Polyestern.**

(57) α,ω -Polymethacrylatdiöle der allgemeinen Formel



wobei

R¹
R²

ein gegebenenfalls halogener Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,

(1) ein zweiwertiger aliphatischer, gegebenenfalls ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen,

(2) ein zweiwertiger aliphatischer Etherrest -R⁵-O-R⁶-, dessen Reste R⁵ und R⁶ zusammen 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, oder

(3) ein Polyetherrest der allgemeinen Formel

-(C_nH_{2n}O)_m-C_pH_{2p}-, wobei der Index n einen Wert von 2 bis 4, der Index m einen Wert von ≥ 1 und der Index p einen Wert von 2, 3 oder 4 hat, ist,

R³ ein Rest eines an sich bekannten Kettenreglers, welcher endständig eine Hydroxylgruppe aufweist, ist und

a einen Wert von ≥ 4 hat,

Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung als alleinige oder anteilige Diolkomponente bei der Herstellung von Polyestern, Polyurethanen und zur Modifizierung von Alkyd- und Epoxidharzen.

EP 0 622 378 A1

Die Erfindung betrifft α,ω -Polymethacrylatdiole mit zwei endständigen Hydroxylgruppen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung derartiger α,ω -Polymethacrylatdiole sowie deren Verwendung als reaktive Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymeren, insbesondere Polyurethanen und Polyestern.

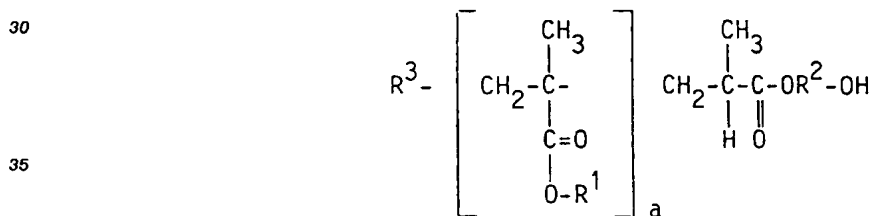
Die Herstellung von Polymethacrylaten mit endständig funktionellen Gruppen und insbesondere mit terminalen Hydroxylgruppen wurde in den letzten Jahren auf verschiedenartige Weise versucht, da derartige Verbindungen zur Herstellung von Blockmischpolymerisaten, zum Beispiel zur Herstellung von Polyestern oder Polyurethanen, von besonderem Interesse sind.

Man hat dabei insbesondere Versuche unternommen, derartige Polymethacrylatdiole auf dem Weg der Group-Transfer-Polymerisation zu erhalten. Voraussetzung für die Durchführung einer Group-Transfer-Polymerisation ist allerdings eine extrem hohe Reinheit der verwendeten Reagentien und der strenge Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Durch die Verwendung von nur mit sehr hohem Aufwand herstellbaren Initiatoren mit geschützten funktionellen Gruppen, wie im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 / Teil 1, Tab. 18, S. 158 ff., aufgeführt, gelangt man aber nur zu monofunktionellen Polymeren, die eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Die Synthese von α,ω -difunktionellen Polymeren ist über diesen bislang einzigen Zugang nicht oder nur mit hohem Aufwand in unvollständiger Weise möglich (D.Y. Sogah und O.W. Webster, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 21, 927 (1983)).

Ein weiterer Syntheseweg zur Herstellung α,ω -terminierter Polymethacrylate wurde in jüngster Zeit unter Verwendung von Thiuramdisulfiden, welche Hydroxyethylgruppen enthalten, beschritten. Die Synthese erfolgt nach der sogenannten "Iniferter" Technik (Initiator, Transferagens, Terminator). Zwar weisen die erhaltenen Produkte eine Funktionalität auf, die der erwünschten von 2 nahe kommt, jedoch sind die Produkte, bedingt durch die hohe Empfindlichkeit gegen hydrolytische und thermische Belastungen nur begrenzt einsetzbar (C.P. Reghunadham et al., J. Polymer Sci., part A: Pol. Chem. 27, 1795 (1989)).

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit dem technischen Problem der leichten Herstellbarkeit solcher α,ω -Polymethacrylatdiole, wobei der Gehalt an Polymethacrylaten mit einer Funktionalität von < 2 oder > 2 möglichst gleich 0 sein soll.

Gegenstand der Erfindung sind neue α,ω -Polymethacrylatdiole der allgemeinen Formel



wobei

R^1 ein gegebenenfalls halogener Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,
 R^2

(1) ein zweiwertiger aliphatischer, gegebenenfalls ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen,

(2) ein zweiwertiger aliphatischer Etherrest $-\text{R}^5-\text{O}-\text{R}^6-$, dessen Reste R^5 und R^6 zusammen 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, oder

(3) ein Polyetherrest der allgemeinen Formel $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{C}_p\text{H}_{2p}-$, wobei der Index n einen Wert von 2 bis 4, der Index m einen Wert von ≥ 1 und der Index p einen Wert von 2, 3 oder 4 hat, ist,

R^3 ein Rest eines an sich bekannten Kettenreglers, welcher endständig eine Hydroxylgruppe aufweist, ist und

a einen Wert von ≥ 4 hat.

R^1 ist vorzugsweise ein Methyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexylrest.

R^2 kann verschiedene Bedeutungen haben und ist vorzugsweise

(1) ein zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Cyclohexylrest oder ein Xylylenrest,

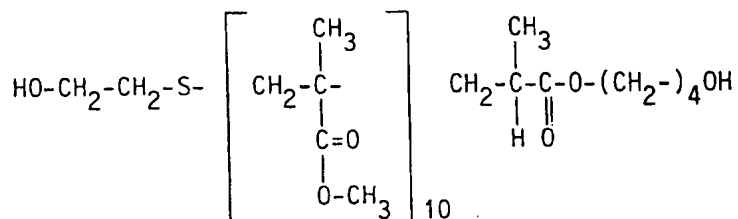
(2) ein zweiwertiger aliphatischer Etherrest, insbesondere der Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

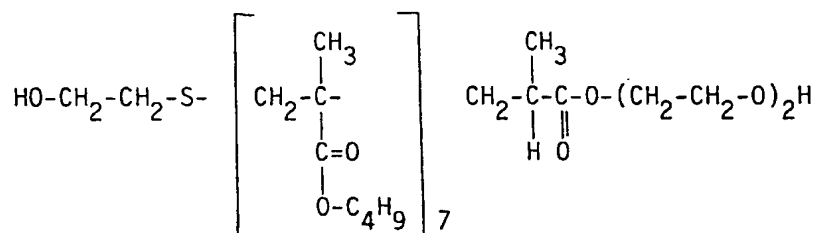
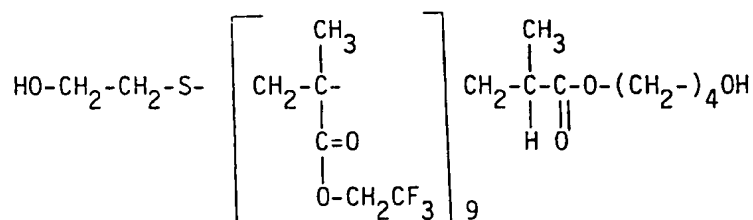
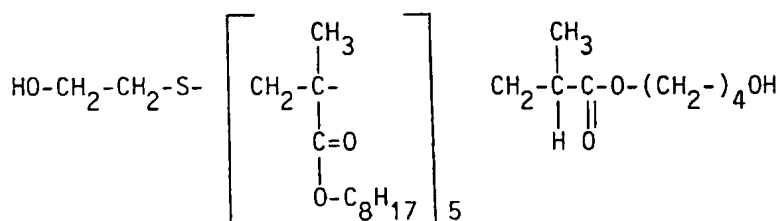
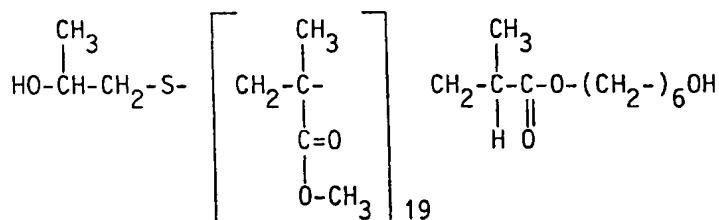
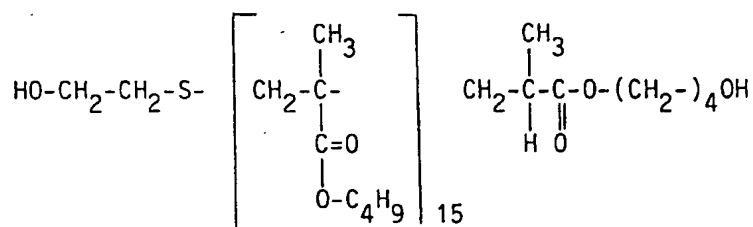
(3) ein Polyetherrest der Formel $-(C_nH_{2n}O)_m-C_pH_{2p}-$, wobei $n = 2$ bis $2,5$, $m = 5$ bis 100 und $p = 3$ ist.

Von besonderer Bedeutung ist, daß der Rest R^3 der Rest eines an sich bekannten Kettenreglers ist, welcher endständig eine Hydroxylgruppe aufweist. Vorzugsweise hat der Rest R^3 die Bedeutung der Reste

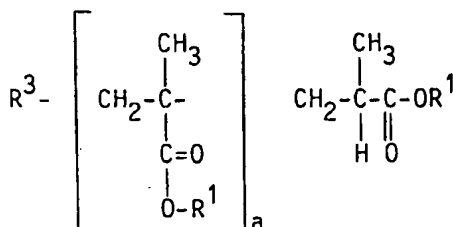
-S-CH₂CH₂-OH, -S-CH₂CH₂CH₂CH₂-OH,
-S-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-OH oder -S-CH₂-C₆H₄-CH₂OH.

Beispiele erfindungsgemäßer Verbindungen sind:





Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Kettenreglers erhaltene Polymethacrylsäureester der allgemeinen Formel



wobei die Reste R^1 und R^3 und der Index a die bereits angegebene Bedeutung haben, mit einem Diol der Formel $\text{HO}-R^2-\text{OH}$ bei Temperaturen von 70 bis 140 °C, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, unter Zusatz von an sich bekannten nichtbasischen Umesterungskatalysatoren in einem molaren Verhältnis von Polymethacrylsäureester : $\text{HO}-R^2-\text{OH}$ von 1 : 1 bis 1 : 10 umestert und den Überschuß an nichtumgesetztem Diol in an sich bekannter Weise durch Destillation oder Auswaschen mit einem Lösungsmittel, in welchem das Diol löslich, das Polymere jedoch unlöslich ist, entfernt.

Es hat sich dabei überraschenderweise gezeigt, daß die endständige, am tertiären Kohlenstoffatom befindliche Estergruppe in überraschender Weise erheblich schneller reagiert als die am anderen Kettenende oder gar in der Kette an quaternären Kohlenstoffatomen befindlichen Estergruppen.

Besonders bevorzugt ist ein molares Verhältnis von Polymethacrylsäureester : $\text{HO}-R^2-\text{OH}$ von 1 : 1 bis 1 : 5.

Der bevorzugte Temperaturbereich für die Umesterung liegt bei 90 bis 130 °C.

Beispiele für Polymethacrylsäureester, welche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat, Poly-n-butylmethacrylat, Poly-i-butylmethacrylat, Poly-t-butylmethacrylat, Poly-n-octylmethacrylat, Poly-2-ethylhexylmethacrylat, Poly-n-decylmethacrylat, Polytrifluorethylmethacrylat und Polyperfluorooctylethylmethacrylat.

Beispiele für die Umesterungsreaktion geeigneter Diole sind Ethylenglykol; Propandiol-1,2 oder -1,3; Butandiol-1,2, -1,3 oder -1,4; Neopentylglykol; Hexandiol-1,6; Octandiol-1,8; Decandiol-1,10; Dodecandiol-1,12; Cyclopentandiol-1,2; Cyclohexandiol-1,2, -1,4; Dihydroxymethylbenzol-1,2; Diethylenglykol; Triethylenglykol; Polyethylenglykol; Polypropylenglykol; Polybutylenglykol; Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Diole; Buten-2,3-diol-1,4; 1,4-Dihydroxymethylbenzol.

Vorzugsweise setzt man bei der Umesterung aus dem Stand der Technik für die Reaktion bekannte Katalysatoren ein, wie Alkyltitanat, wie Butyltitanat oder Isopropyltitanat oder die entsprechenden Alkylzirkonate, ferner Stannate, wie Dialkylzinnacetathalogenid oder Dialkylzinndialkylester, insbesondere Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat und Dibutylzinnacetatchlorid. Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Polymethacrylsäureester, verwendet. Vorzugsweise verwendet man 0,5 bis 1 Gew.-% Katalysator.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in der Verwendung der Verbindungen als alleinige oder anteilige Diolkomponente zur Herstellung von Polyestern und Polyurethanen, sowie zur Modifizierung von Alkyd- und Epoxidharzen. Da die erfindungsgemäßen Verbindungen sehr exakt eine Funktionalität von 2 aufweisen, fungieren sie ausschließlich als kettenverlängernde Polymerblöcke. Vergelung durch höhere Funktionalität oder Kettenabbruch durch Monofunktionalität wird nicht beobachtet. Es gelingt somit, Blockpolymere oder Blockcopolymere, wie Polyester oder Polyurethane mit Polymethacrylatblöcken herzustellen, welche anwendungstechnisch besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Von Interesse ist auch die Möglichkeit, reaktive Harze mit den erfindungsgemäßen Polymeren zu modifizieren, wobei in erster Linie Alkydharze und Epoxidharze zu nennen sind. Es ist natürlich auch möglich, eine oder beide endständige Hydroxylgruppen zu derivatisieren und hierdurch Verbindungen zu erhalten, die als solche unmittelbar verwendbar sind oder reaktive Zwischenprodukte darstellen.

In den folgenden Beispielen 1 A bis 10 A wird die nichterfindungsgemäße Herstellung der als Ausgangsverbindungen dienenden Polymethylmethacrylate gezeigt. Die Beispiele 1 B bis 14 B dienen der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In den Beispielen 1 C bis 6 C wird die Verwendung der erfindungsgemäßen α,ω -Polymethacrylatdiole als Polyole zur Herstellung von Polyurethanen und Polyestern gezeigt.

Beispiel 1 A

Herstellung eines ω -monohydroxyfunktionellen Polymethylmethacrylates (nicht erfindungsgemäß)

5 In einem Reaktor werden 400 g Toluol unter Reinstickstoff auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Vorlage wird eine Lösung von 2950 g (ca. 29,5 Mol) Methylmethacrylat, 249,6 g (ca. 3,2 Mol) β -Mercaptoethanol und 9,6 g Azodiisobuttersäuredinitril, gelöst in 400 g Toluol, mit konstanter Geschwindigkeit innerhalb von 280 Minuten zugetropft. Nach einer Nachreaktion mit einer Dauer von 75 Minuten bei 100 °C wird die Reaktion beendet.

10 Das entstandene Produkt wird anschließend durch Destillation bei 130 °C und 10 Torr vom Lösungsmittel und von Restmonomeren befreit; es verbleibt eine hochviskose, transparente und leicht gelbliche Flüssigkeit.

Aus der gelchromatographischen Untersuchung ergibt sich für das erhaltene Polymerisat ein numerisches Molekulargewicht \bar{M}_n von 1150 und das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_w von 1840; der Uneinheitlichkeitskoeffizient U beträgt demnach 1,6. Das durch Dampfdruckosmometrie ermittelte Molekulargewicht

$$20 \quad \bar{M}_{n_{Osm}} = 1120$$

ergibt zusammen mit dem aus der Hydroxylzahl ermittelten Molekulargewicht

$$25 \quad \bar{M}_{n_{OHZ}} = 1130$$

eine Funktionalität von 0,99. Der Gehalt an Restmonomeren ist < 0,1 %.

30 Beispiele 2 A bis 5 A

Herstellung von ω -monohydroxyfunktionellen Polymethylmethacrylaten unterschiedlicher Molekulargewichte (nicht erfindungsgemäß)

35 Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 A verfahren mit dem Unterschied, daß, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, die Menge an Kettenübertragungssagens, die Initiatormenge und die Festkörperkonzentration gesenkt und zusätzlich vor der Fraktionierung Triethylenglykoldimethylether als zusätzliches Lösungsmittel eingesetzt werden. Darüber hinaus wird zur besseren Abtrennung der Restmonomeren und der besseren Trennung der Lösungsmittel fraktioniert, wobei ggf. die Siedetemperatur erhöht bzw. der Druck erniedrigt wird.

40 In Tabelle 1 werden neben der Art und Menge des eingesetzten Methacrylats die Menge an β -Mercaptoethanol, an Azodiisobuttersäurenitril und an Lösungsmittel Toluol, Xylol bzw. Triethylenglykoldimethylether angegeben. Darüber hinaus finden sich in Tabelle 1 die durch gelchromatographische Untersuchung ermittelten Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekulargewichte und die entsprechenden Uneinheitlichkeitskoeffizienten sowie die durch dampfdruckosmometrische Messung und durch die Bestimmung der Hydroxylzahl erhaltenen Molekulargewichte und schließlich die daraus berechneten Funktionalitäten.

Beispiel 6 A

50 Herstellung eines ω -monohydroxyfunktionellen Poly-n-butylmethacrylates (nicht erfindungsgemäß)

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 A verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Methylmethacrylat 2950 g (ca. 20,7 Mol) n-Butylmethacrylat eingesetzt werden.

55 In Tabelle 1 werden neben der Art und Menge des eingesetzten Methacrylates die Menge an β -Mercaptoethanol, an Azodiisobuttersäurenitril und an Lösungsmittel Toluol angegeben. Darüber hinaus finden sich in Tabelle 1 die durch gelchromatographische Untersuchung ermittelten Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekulargewichte und die entsprechenden Uneinheitlichkeitskoeffizienten sowie die durch dampfdruckosmometrische Messung und durch die Bestimmung der Hydroxylzahl erhaltenen Molekularge-

wichte und schließlich die daraus berechneten Funktionalitäten.

Beispiel 7 A

- 5 Herstellung eines ω -monohydroxyfunktionellen Poly-n-butylmethacrylates höheren Molekulargewichtes (nicht erfindungsgemäß)

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 6 A verfahren mit dem Unterschied, daß, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, die Menge an Kettenübertragungsagens, die Initiatormenge und die Festkörperkonzentration
10 gesenkt werden.

In Tabelle 1 werden neben der Art und Menge des eingesetzten Methacrylates die Menge an β -Mercaptoethanol, an Azodiisobuttersäurenitril und an Lösungsmittel Toluol angegeben. Darüber hinaus finden sich in Tabelle 1 die durch gelchromatographische Untersuchung ermittelten Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekulargewichte und die entsprechenden Uneinheitlichkeitskoeffizienten sowie die durch
15 dampfdruckosmometrische Messung und durch die Bestimmung der Hydroxylzahl erhaltenen Molekulargewichte und schließlich die daraus berechneten Funktionalitäten.

Beispiel 8 A

- 20 Herstellung eines ω -monohydroxyfunktionellen Poly-2-ethylhexylmethacrylates (nicht erfindungsgemäß)

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 A verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Methylmethacrylat 2950 g (ca. 14,9 Mol) 2-Ethylhexylmethacrylat eingesetzt werden. Darüber hinaus werden, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, die Menge an Kettenübertragungsagens, die Initiatormenge und die Festkörperkonzentration
25 gesenkt und die Destillation bei Temperaturen bis 150°C und einem Druck von 1 Torr durchgeführt.

In Tabelle 1 werden neben der Art und Menge des eingesetzten Methacrylates die Menge an β -Mercaptoethanol, an Azodiisobuttersäurenitril und an Lösungsmittel Toluol angegeben. Darüber hinaus finden sich in Tabelle 1 die durch gelchromatographische Untersuchung ermittelten Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekulargewichte und die entsprechenden Uneinheitlichkeitskoeffizienten sowie die durch
30 dampfdruckosmometrische Messung und durch die Bestimmung der Hydroxylzahl erhaltenen Molekulargewichte und schließlich die daraus berechneten Funktionalitäten.

Beispiel 9 A

- 35 Herstellung eines ω -monohydroxyfunktionellen Poly-2-ethylhexylmethacrylates höheren Molekulargewichtes (nicht erfindungsgemäß)

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 8 A verfahren mit dem Unterschied, daß, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, die Menge an Kettenübertragungsagens, die Initiatormenge und die Festkörperkonzentration
40 gesenkt werden.

In Tabelle 1 werden neben der Art und Menge des eingesetzten Methacrylates die Menge an β -Mercaptoethanol, an Azodiisobuttersäurenitril und an Lösungsmittel Xylol angegeben. Darüber hinaus finden sich in Tabelle 1 die durch gelchromatographische Untersuchung ermittelten Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekulargewichte und die entsprechenden Uneinheitlichkeitskoeffizienten sowie die durch dampfdruckosmometrische Messung und durch die Bestimmung der Hydroxylzahl erhaltenen Molekulargewichte und schließlich die daraus berechneten Funktionalitäten.
45

Beispiel 10 A

- 50 Herstellung von ω -monohydroxyfunktionellem Methylmethacrylat-2-Ethylhexylmethacrylat-Copolymerisat (nicht erfindungsgemäß)

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 8 A verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von Methylmethacrylat allein ein Gemisch von 990 g (ca. 9,9 Mol) Methylmethacrylat und 1960 g (ca. 9,9 Mol) 2-Ethylhexylmethacrylat im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt wird.
55

In Tabelle 1 werden neben der Art und Menge des eingesetzten Methacrylates die Menge an β -Mercaptoethanol, an Azodiisobuttersäurenitril und an Lösungsmittel Xylol angegeben. Darüber hinaus finden

sich in Tabelle 1 die durch gelchromatographische Untersuchung ermittelten Zahlen- und Gewichtsmittel der Molekulargewichte und die entsprechenden Uneinheitlichkeitskoeffizienten sowie die durch dampfdruk-
kosmometrische Messung und durch die Bestimmung der Hydroxylzahl erhaltenen Molekulargewichte und
schließlich die daraus berechneten Funktionalitäten.

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Methacrylat Art Menge [g]/[Mol]	β -Mercaptoethanol [g] / [Mol]	ADBN [g]	Lösungsmittel Art / Menge [g]	\bar{M}_w GPC	\bar{M}_n GPC	U	\bar{M}_n Osm	\bar{M}_n OHZ	f
1 A	MMA 2950 / 29,5	250 / 3,2	9,6	TL / 800	1840	1150	1,6	1120	1130	0,99
2 A	MMA 2950 / 29,5	125 / 1,6	6,3	TL / 800	4160	2310	1,8	2350	2430	0,98
3 A	MMA 2950 / 29,5	50 / 0,64	4,4	TLTG / 3000	12600	5260	2,4	5500	5670	0,97
4 A	MMA 2950 / 29,5	12,5 / 0,32	3,0	TLTG / 4000	29100	10400	2,8	10800	11400	0,95
5 A	MMA 2950 / 29,5	5 / 0,064	3,0	TLTG / 12000	164000	53000	3,1	-	-	-
6 A	BMA 2950 / 20,7	250 / 3,2	9,6	TL / 800	1750	1170	1,5	1140	1150	0,99
7 A	BMA 2950 / 20,7	125 / 1,6	6,3	XY / 800	4300	2530	1,7	2300	2350	0,98
8 A	EHMA 2950 / 14,9	250 / 3,2	9,6	TL / 800	1800	1200	1,5	1170	1180	0,99
9 A	EHMA 2950 / 14,9	125 / 1,6	6,3	XY / 800	4100	2300	1,8	2350	2420	0,97
10 A	MMA/ 990 / 9,9/ EHMA 1960 9,9	250 / 3,2	9,6	XY / 800	1900	1180	1,6	1150	1170	0,98

Legende:

MMA = Methylmethacrylat

BMA = n-Butylmethacrylat

EHMA = 2-Ethylhexylmethacrylat

ADBN = Azodiisobuttersäurenitril

TL = Toluol

XY = Xylol

TLTG = Gemisch Toluol/Triethylenglykoldi-

methylether (1 : 1)

U = Uneinheitlichkeitskoeffizient

f = Funktionalität

Beispiel 1 B

Herstellung eines α,ω -dihydroxyfunktionellen Polymethacrylates durch polymeranaloge Umesterung mit Butandiol-1,4 im Molverhältnis 1 : 5 (erfindungsgemäß)

5

1120 g (ca. 1 Mol) des α -hydroxyfunktionellen Polymethylmethacrylates aus Beispiel 1 A, gelöst in 350 g Toluol, werden in einem Reaktor durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Anschließend werden 450 g (ca. 5 Mol) Butandiol-1,4 und 11,2 g Isopropyltitanat hinzugegeben. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 130 °C bei 5 Torr durchgeführt, wobei das entstehende Methanol durch Fraktionierung vom Butandiol-1,4 getrennt, entfernt und in zwei hintereinander geschalteten Kühlfallen kondensiert wird. Die Reaktion ist nach ca. 4 h beendet, was durch die Beendigung der Methanolentwicklung angezeigt wird.

10

Das entstandene Rohprodukt wird mit 90 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung von NaH_2PO_4 versetzt und danach viermal mit je 500 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung von NaCl gewaschen, wobei das überschüssige Butandiol-1,4 und der Katalysator entfernt werden. Schließlich wird das Produkt bei 150 °C und 10 Torr durch Destillation getrocknet, mit 1000 g Toluol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird wiederum durch Destillation entfernt; der verbleibende Rest an Butandiol-1,4 beträgt < 0,1 %.

15

Aus der gelchromatographischen Untersuchung ergibt sich für das erhaltene Polymerisat ein numerisches Molekulargewicht \bar{M}_n von 1220 und das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_w von 1950; der Uneinheitlichkeitskoeffizient beträgt demnach 1,6. Das durch Dampfdruckosmometrie ermittelte Molekulargewicht

20

$$\bar{M}_{n\text{Osm}}$$

25

von 1180 ergibt zusammen mit dem aus der Hydroxylzahl ermittelten Molekulargewicht

$$\bar{M}_{n\text{OHZ}}$$

30

von 1186 eine Funktionalität von 1,99.

Der Einsatz der "Matrix Assisted Laser Absorption Ionisation Mass Spectroscopy (MALDI-MS)" als Methode zur Ermittlung der absoluten Molekulargewichte ergibt eine Homologenreihe mit Molekulargewichten von $n \cdot 100 + 159$, was nach Subtraktion des Molekulargewichtes des adsorbierten Natriumions exakt dem Molekulargewicht des monomeren α,ω -dihydroxyfunktionellen Polymethacrylates entspricht. Darüber hinaus ist eine Homologenreihe des Dimeren mit Molekulargewichten von $2n \cdot 100 + 405$ in allerdings geringer Konzentration sichtbar; auch hier ist das Molekulargewicht des Natriumions zu berücksichtigen.

35

40 Beispiel 2 B

Herstellung eines α,ω -difunktionellen Polymethacrylates durch polymeranaloge Umesterung von ω -monohydroxyfunktionellem Polymethylmethacrylat mit Butandiol-1,4 im Molverhältnis 1 : 1 (erfindungsgemäß)

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 B verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle von 5 Mol Butandiol-1,4 1 Mol eingesetzt wird.

45

In Tabelle 2 werden neben dem bei der Umesterung verwendeten ω -monohydroxyfunktionellen Polymethacrylat die Art und das Molverhältnis der verwendeten Dirole (Diol/Polymethacrylat), die Reaktionsbedingungen, die Menge des Katalysators, der jeweils zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt wird und die Menge an Toluol angegeben. Darüber hinaus werden die entsprechenden analytischen Daten angegeben.

50

55

Beispiele 3 B bis 6 B

Herstellung von α,ω -difunktionellen Polymethylmethacrylaten verschiedener Molekulargewichte (erfindungsgemäß)

5

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 B verfahren mit dem Unterschied, daß die ω -monohydroxyfunktionellen Polymethylmethacrylate aus den Beispielen 2 A bis 5 A jeweils im Molverhältnis 1 : 5 mit Butandiol-1,4 umgesetzt werden. Darüber hinaus wird anstelle von Toluol ein Gemisch von Toluol und Triethylenglykoldimethylether als Lösungsmittel eingesetzt und Toluol durch Fraktionierung zur Entfernung

10

von Wasserspuren abgetrennt.
In Tabelle 2 werden die bei der Umesterung verwendeten ω -monohydroxyfunktionellen Polymethacrylate, die Art und das Molverhältnis der verwendeten Dirole (Diol/Polymethacrylat), die Reaktionsbedingungen, die Menge des Katalysators, der jeweils zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt wird, und die eingesetzte Art und Menge an Lösungsmittel angegeben. Darüber hinaus werden die entsprechenden analytischen Daten angegeben.

15

Beispiele 7 B bis 9 B

Herstellung von α,ω -difunktionellen Polymethylmethacrylaten unter Verwendung unterschiedlicher Dirole (erfindungsgemäß)

20

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 B verfahren mit dem Unterschied, daß, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, anstelle von Butandiol-1,4 verschiedene Dirole (Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,4 und Triethylenglykol) im Molverhältnis 1 : 5 zum Einsatz kommen.

25

In Tabelle 2 werden neben den bei der Umesterung verwendeten ω -monohydroxyfunktionellen Polymethacrylaten die Art und das Molverhältnis der verwendeten Dirole (Diol/Polymethacrylat), die Reaktionsbedingungen, die Menge des Katalysators, der jeweils zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt wird, und die eingesetzte Menge an Toluol angegeben. Darüber hinaus werden die entsprechenden analytischen Daten angegeben.

30

Beispiel 10 B

Herstellung von α,ω -difunktionellem Poly-n-butylmethacrylat (erfindungsgemäß)

35

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 B verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle des Polymethacrylates aus Beispiel 1 A jenes aus Beispiel 6 A eingesetzt wird.

In Tabelle 2 werden neben den bei der Umesterung verwendeten ω -monohydroxyfunktionellen Polymethacrylaten die Art und das Molverhältnis der verwendeten Dirole (Diol/Polymethacrylat), die Reaktionsbedingungen, die Menge des Katalysators, der jeweils zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt wird, und die eingesetzte Menge an Toluol angegeben. Darüber hinaus werden die entsprechenden analytischen Daten angegeben.

40

Beispiel 11 B

Herstellung von α,ω -difunktionellem Poly-n-butylmethacrylat höheren Molekulargewichtes (erfindungsgemäß)

45

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 10 B verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle des Polymethacrylates aus Beispiel 6 A das aus Beispiel 7 A eingesetzt wird.

50

In Tabelle 2 werden neben dem bei der Umesterung verwendeten ω -monohydroxyfunktionellen Polymethacrylat die Art und das Molverhältnis der verwendeten Dirole (Diol/Polymethacrylat), die Reaktionsbedingungen, die Menge des Katalysators, der jeweils zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt wird, und die eingesetzte Menge an Xylol angegeben. Darüber hinaus werden die entsprechenden analytischen Daten angegeben.

55

Beispiel 12 B

Herstellung von α,ω -difunktionellem Poly-2-ethylhexylmethacrylat (erfindungsgemäß)

5 Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 B verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle des Polymethacrylates aus Beispiel 1 A das aus Beispiel 8 A eingesetzt wird.

10 In Tabelle 2 werden neben dem bei der Umesterung verwendeten ω -monohydroxyfunktionellen Polymethacrylat die Art und das Molverhältnis der verwendeten Diole (Diol/Polymethacrylat), die Reaktionsbedingungen, die Menge des Katalysators, der jeweils zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt wird, und die eingesetzte Menge an Toluol angegeben. Darüber hinaus werden die entsprechenden analytischen Daten angegeben.

Beispiel 13 B

15 Herstellung von α,ω -difunktionellem Poly-2-ethylhexylmethacrylat höheren Molekulargewichtes (erfindungsgemäß)

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 12 B verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle des Polymethacrylates aus Beispiel 8 A das aus Beispiel 9 A eingesetzt wird.

20 In Tabelle 2 werden neben dem bei der Umesterung verwendeten ω -monohydroxyfunktionellen Polymethacrylat die Art und das Molverhältnis der verwendeten Diole (Diol/Polymethacrylat), die Reaktionsbedingungen, die Menge des Katalysators, der jeweils zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt wird, und die eingesetzte Menge an Xylol angegeben. Darüber hinaus werden die entsprechenden analytischen Daten angegeben.

25

Beispiel 14 B

Herstellung eines α,ω -difunktionellen Methylmethacrylat-2-Ethylhexylmethacrylat-Copolymerisates (erfindungsgemäß)

30

Es wird grundsätzlich wie in Beispiel 1 B verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle des Polymethacrylates aus Beispiel 1 A das aus Beispiel 10 A eingesetzt wird.

35 In Tabelle 2 werden neben dem bei der Umesterung verwendeten ω -monohydroxyfunktionellen Polymethacrylat die Art und das Molverhältnis der verwendeten Diole (Diol/Polymethacrylat), die Reaktionsbedingungen, die Menge des Katalysators, der jeweils zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt wird, und die eingesetzte Menge an Xylol angegeben. Darüber hinaus werden die entsprechenden analytischen Daten angegeben.

40

45

50

55

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	Polymethacrylat aus Bei- spiel Nr. [g]	Diol Art/M.V./Menge [g]	Reaktionsbe- dingungen Temp. [°C] Dauer [h]	IPT Menge [g]	Lösungs- mittel Art / Menge [g]	\bar{M}_{nGPC}	\bar{M}_{wGPC}	U	\bar{M}_{nOsm}	\bar{M}_{nOHZ}	f
1 B	1 A 1120	BD / 5 / 450	130 4	11,2	TL / 350	1220	1950	1,6	1180	1186	1,99
2 B	1 A 1120	BD / 1 / 90	130 4	11,2	TL / 350	1970	3350	1,7	1880	1958	1,92
3 B	2 A 2350	BD / 5 / 450	130 5	23,5	TL / 350	2630	4730	1,8	2480	2530	1,96
4 B	3 A 1100	BD / 5 / 90	130 5	11	TLTG / 1100	5730	13750	2,4	5620	5790	1,94
5 B	4 A 1080	BD / 7 / 63	130 8	11	TLTG / 1350	10900	30500	2,8	11100	11380	1,95
6 B	5 A 1000	BD / 10 / 17	130 10	10	TLTG / 4000	53000	165000	3,1	-	56000	1,89
7 B	1 A 1120	HD / 5 / 590	130 5	11	TL / 350	1230	1970	1,6	1190	1178	2,02
8 B	1 A 1120	CD / 5 / 580	130 8	11	TL / 350	1310	2100	1,6	1200	1230	1,95
9 B	1 A 1120	TEG/ 3 / 450	120 10	11	TL / 350	1350	2160	1,6	1260	1279	1,97
10 B	6 A 1140	BD / 5 / 450	130 6	11	TL / 350	1320	1980	1,5	1210	1198	2,02

Tabelle 2 - Fortsetzung

Bei- spiel Nr.	Polymethacrylat aus Bei- spiel Nr. [g]	Diol Art/M.V./Menge [g]	Reaktionsbe- dingungen Temp. Dauer [°C] [h]	IPT Menge [g]	Lösungs- mittel Art / Menge [g]	\bar{M}_{nGPC}	\bar{M}_{wGPC}	U	\bar{M}_{nOsm}	\bar{M}_{nOHZ}	f
11 B	7 A 2300	BD / 5 / 450	130 6	23	XY / 350	2820	4794	1,7	2640	2670	1,98
12 B	8 A 1170	BD / 5 / 450	130 8	12	TL / 350	1340	2010	1,5	1250	1275	1,96
13 B	9 A 2350	BD / 5 / 450	130 8	24	XY / 700	2610	4700	1,8	2480	2560	1,94
14 B	10 A 1150	BD / 5 / 450	130 8	12	XY / 350	1320	2110	1,6	1240	1258	1,97

Legende:

M.V. = Molverhältnis Diol/Monool

TEG = Triethylenglykol

U = Uneinheitlichkeitskoeffizient

IPT = Isopropyltitanat

f = Funktionalität

TL = Toluol

BD = Butandiol-1,4

XY = Xylol

HD = Hexandiol-1,6

TLIG = Gemisch Toluol/Triethylenglykoldimethylether (1 : 1)

CD = Cyclohexandiol-1,4

Beispiel 1 C

Herstellung eines Polymethylmethacrylat-Polyurethans (erfindungsgemäß)

5 In einem Reaktor mit einem Rührer werden 118 g (ca. 0,1 Mol) des α,ω -difunktionellen Polymethylmethacrylates aus Beispiel 1 B, gelöst in 118 g Toluol, durch weitgehende Entfernung des Toluols durch Destillation bei 100 °C und 10 Torr von Wasserspuren befreit. Daraufhin wird das ursprüngliche Lösungsvolumen durch Zugabe eines Gemisches von Methylethylketon, Dimethylformamid und Toluol im Gewichtsverhältnis 25/35/40 wieder aufgefüllt, wobei ein Festkörpergehalt von ca. 50 Gew.-% erreicht wird. Nach
10 Erwärmen der erhaltenen Lösung auf 80 °C werden zunächst 0,1 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator und danach über einen Zeitraum von 15 Minuten 13,4 g (ca. 0,08 Mol) Hexamethylen-diisocyanat unter Reinstickstoff zugegeben. Nach Ablauf von ca. 4 Stunden wird ein Isocyanatwert von 0 ermittelt, womit die Reaktion beendet ist.

Es wird eine klare, farblose und mittelviskose Lösung erhalten. Aus der Hydroxylzahl des erhaltenen
15 Produktes ergibt sich ein Molekulargewicht \overline{M}_{OHZ} von 6500. Die gelchromatographische Untersuchung ergibt ein numerisches Molekulargewicht \overline{M}_n von 7200 und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \overline{M}_w von 17300; der Uneinheitlichkeitskoeffizient beträgt demnach 2,4.

Beispiele 2 C und 3 C

20 Herstellung von Polymethylmethacrylat-Polyurethanen unterschiedlichen Molekulargewichtes (erfindungsgemäß)

Es wird verfahren wie in Beispiel 1 C mit dem Unterschied, daß das molare Verhältnis von α,ω -difunktionellem Polymethylmethacrylat und Hexamethylen-diisocyanat, wie in der Tabelle 3 angegeben, verringert wird. Darüber hinaus wird, wie ebenfalls angegeben, der Feststoffgehalt herabgesetzt.

In der Tabelle 3 sind die aus der Hydroxylzahl und aus der Gelpermeationschromatographie ermittelten Molekulargewichte angegeben.

Beispiele 4 C und 5 C

30 Herstellung von Polyurethanen mit Poly-n-butyl- bzw. Poly-2-ethylhexylmethacrylat-Segmenten (erfindungsgemäß)

35 Es wird verfahren wie in Beispiel 1 C mit dem Unterschied, daß an Stelle von α,ω -difunktionellem Polymethylmethacrylat α,ω -Poly-n-butyl- bzw. Poly-2-ethylhexylmethacrylatdiol eingesetzt werden.

In der Tabelle 3 sind die aus der Hydroxylzahl und aus der Gelpermeationschromatographie ermittelten Molekulargewichte angegeben.

40

45

50

55

Tabelle 3

Bei- spiel Nr.	PMA-Diol aus Beispiel Nr.	HDI Menge [g]	Mol. Verh. (Diol/HDI)	Fest- körper [%]	\bar{M}_{nOHZ}	\bar{M}_{nGPC}	\bar{M}_{wGPC}	U
1 C	1 B	118	5/ 4	50	6500	7200	17300	2,4
2 C	1 B	118	10/ 9	40	13000	15100	-	-
3 C	1 B	118	20/19	35	26000	31000	-	-
4 C	10 B	112	20/19	40	28000	24500	-	-
5 C	13 B	256	10/ 9	50	26000	22500	-	-

HDI = Hexamethylen-diisocyanat

Beispiel 6 C

55 Herstellung eines Polymethylmethacrylat-Polyesters (erfindungsgemäß)

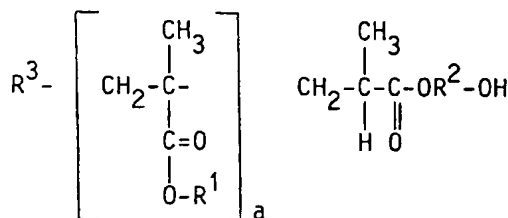
In einem Reaktor mit einem Rührer werden 118 g (ca. 0,1 Mol) des α,ω -Polymethylmethacrylatdiols aus Beispiel 1 B, gelöst in 118 g Toluol, durch weitgehende Entfernung des Toluols durch Destillation bei

100 °C und 10 Torr von Wasserspuren befreit. Durch Zugabe von getrocknetem Toluol wird das ursprüngliche Lösungsvolumen wieder aufgefüllt, wobei ein Festkörpergehalt von ca. 50 Gew.-% eingestellt wird. Nach Erwärmen der erhaltenen Lösung auf 40 °C werden 14,6 g (ca. 0,08 Mol) Adipinsäuredichlorid entsprechend einem Molverhältnis Diol/Disäurechlorid von 5 / 4 unter Reinstickstoff tropfenweise über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Anschließend wird auf die Rückflußtemperatur von 110 °C unter gleichzeitigem Durchleiten von Reinstickstoff erwärmt, wobei der entstehende Chlorwasserstoff entfernt wird. Nach Ablauf von ca. 4 Stunden wird eine Säurezahl von etwa 1 ermittelt, womit die Reaktion beendet ist.

Es wird eine klare, leicht gelbliche und mittelviskose Lösung erhalten. Aus der Hydroxylzahl des erhaltenen Produktes ergibt sich ein Molekulargewicht \bar{M}_{OHZ} von 6300. Die gelchromatographische Untersuchung ergibt ein numerisches Molekulargewicht \bar{M}_n von 6800 und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_w von 15600; der Uneinheitlichkeitskoeffizient beträgt demnach 2,3.

Patentansprüche

1. α,ω -Polymethacrylatdiole der allgemeinen Formel



wobei

R^1

ein gegebenenfalls halogener Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,

R^2

(1) ein zweiwertiger aliphatischer, gegebenenfalls ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen,

(2) ein zweiwertiger aliphatischer Etherrest $-R^5-O-R^6-$, dessen Reste R^5 und R^6 zusammen 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, oder

(3) ein Polyetherrest der allgemeinen Formel

$-(C_nH_{2n}O)_m-C_pH_{2p}-$ wobei der Index n einen Wert von 2 bis 4, der Index m einen Wert von ≥ 1 und der Index p einen Wert von 2, 3 oder 4 hat,

ist,

R^3

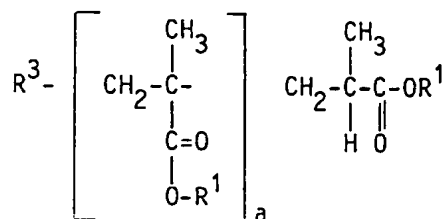
ein Rest eines an sich bekannten Kettenreglers, welcher endständig eine Hydroxylgruppe aufweist, ist und

a

einen Wert von ≥ 4 hat.

2. α,ω -Polymethacrylatdiole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R^3 aus den Resten $-S-CH_2CH_2-OH$, $-S-CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$, $-S-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$ oder $-S-CH_2-C_6H_4-CH_2OH$ ausgewählt ist.

3. Verfahren zur Herstellung der α,ω -Polymethacrylatdiole nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Kettenreglers erhaltene Polymethacrylsäureester der allgemeinen Formel



wobei die Reste R^1 und R^3 und der Index a die bereits angegebene Bedeutung haben, mit einem Diol der Formel $\text{HO}-R^2-\text{OH}$ bei Temperaturen von 70 bis 140°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, unter Zusatz von an sich bekannten nichtbasischen Umesterungskatalysatoren in einem molaren Verhältnis von Polymethacrylsäureester : $\text{HO}-R^2-\text{OH}$ von 1 : 1 bis 1 : 10 umestert und den Überschuß an nichtumgesetztem Diol in an sich bekannter Weise durch Destillation oder Auswaschen mit einem Lösungsmittel, in welchem das Diol löslich, das Polymere jedoch unlöslich ist, entfernt.

4. Verfahren zur Herstellung der α,ω -Polymethacrylatdiole nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umesterung in einem molaren Verhältnis von Polymethacrylsäureester : $\text{HO}-R^2-\text{OH}$ von 1 : 1 bis 1 : 5 durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Umesterungskatalysatoren Alkyltitanat, Alkylzirkonat, Dialkylzinnacetathalogenid oder Dialkylzinndialkylester in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Polymethacrylsäureester, verwendet.
6. Verwendung der Verbindungen der Ansprüche 1 oder 2 als alleinige oder anteilige Diolkomponente bei der Herstellung von Polyestern, Polyurethanen und zur Modifizierung von Alkyd- und Epoxidharzen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 94105943.8																
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)																
A	<u>EP - A - 0 205 846</u> (TEROSON GMBH.) * Beispiel 1; Ansprüche 1,10-13 * --	1,2,6	C 08 F 8/14 C 08 F 20/10																
A	POLYMER PREPRINTS, Band 29, Nr. 2, September 1988 GORDON M. COHEN, "Alpha, Omega-Diols and Macromonomers through new reactions of group transfer polymers" Seiten 46-47 * Gesamt * --	1																	
A	<u>DE - A - 4 121 811</u> (RÖHM GMBH.) * Ansprüche 1-3 * ----	3,5																	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)																
			C 08 F 2/00 C 08 F 8/00 C 08 F 20/00 C 08 F 220/00																
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 27-07-1994	Prüfer PUSTERER																
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>O : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr><tr><td></td><td>8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	O : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	O : in der Anmeldung angeführtes Dokument																		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																		
A : technologischer Hintergrund																			
O : nichtschriftliche Offenbarung																			
P : Zwischenliteratur																			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																			
	8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																		

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/>	DE 4314111	A1	19941103	DE	4314111	A	19930429
<input type="checkbox"/>	DE 59404126	D1	19971030	DE	4314111	A	19930429
				DE	59404126	A	19940416
<input type="checkbox"/>	EP 622378	A1	19941102	EP	1994105943	A	19940416
				DE	4314111	A	19930429
<input type="checkbox"/>	EP 622378	B1	19970924	DE	4314111	A	19930429
				EP	1994105943	A	19940416
<input type="checkbox"/>	JP 2690457	B2	19971210	DE	4314111	A	19930429
				JP	199490037	A	19940427
<input type="checkbox"/>	JP 6329727	A	19941129	DE	4314111	A	19930429
				JP	199490037	A	19940427
<input type="checkbox"/>	US 5990245	A	19991123	US	1997936154	A	19970924
				US	1996645938	A	19960514
				DE	4314111	A	19930429
				US	1994234699	A	19940428

7 Publications found.
Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.
Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

Add Selected Documents to Order

Display the Extended Patent Family

Copyright © 2004, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent, LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.